

赤外2重共鳴法によるSF₆高振動励起状態の動的分光研究

北嶋 巖* 谷川 和弘** 澤田 隆* 橋原 徹* 岡井 善四郎***

Infrared Double Resonance Measurements on Highly Excited Vibrational States of SF₆ Molecules

Iwao KITAZIMA*, Kazuhiro TANIKAWA**, Takashi SAWADA*,
Toru HASHIHARA*, Zenshiro OKAI***

(Received February 20, 2002)

The vibrational energy relaxation and transfer processes were measured for SF₆ gas of 0.1~0.5 Torr by a pump-probe method using two tunable TE · CO₂ lasers. The transmitted intensity of the probe beam through an SF₆ gas cell was measured by changing the probe wavelength and the time delay up to 450 μs between the pump and probe pulses. The high vibrational states of ν₃ mode were probed by 10.6 μm P-branch as the same as those of ν₄+ν₆ combination band were by 10.6 μm R-branch. The time behaviors of the two induced signals are composed of 4 regions; In the I st period (≤50 μs) related to multiphoton excitation and V-V relaxation. In the II nd period (50-180 μs) related to energy transfers between the two modes by quasi-continuum. In the III rd period (180-300 μs) related to slow relaxation of bottleneck discrete levels by V-T relaxation and IV th (300-450 μs) restricted by gas cooling.

Key Words : SF₆ Gas, Pump-Probe Method, TE · CO₂ Lasers, Induced Signals, Energy Transfers, Quasi-Continuum

1. はじめに

SF₆分子はS原子を中心としてF原子が正八面体の各頂点に6個存在する球対称構造をしている。性質は無味、無臭、無色で常温では気体である。また化学的に安定な代表的多原子分子であり、分子量は146、S-F間の原子間距離は1.58 Åである。CO₂レーザーの発振波長域に強い吸収帯を持っている。そのためQスイッチや寄生発振抑制のための可飽和吸収ガスとして使われてきた^[1~4]。特に1971年のIsenorら^[5]による多光子解離の実験後、その励起及び緩和過程に関する研究が非常に多く報告されており、この

分子特有の複雑なエネルギー構造もほぼ解明されつつある。

SF₆分子は15個の振動の自由度を持つが、6つの縮退した振動モード(ν₁~ν₆)に分けられる。個々のモードはそれぞれに非調和項やモード間相互作用によるエネルギー縮小や分離が起こり、又それぞれに回転準位が広く付随してしていることから、高い振動準位ではその準位密度が非常に大きくなり、モード間のエネルギー移乗も容易な準連続状態(Quasi-continuum)が形成される。その下限は3000cm⁻¹とも5000cm⁻¹とも言われ、解離限界(40000cm⁻¹)まで続いている^[6,7]。この準連続状態の存在により多光子励起及び解離は容易に行われるが、その下限の高さについては、可飽和吸収特性の実験から明確にしており、分子間衝突がある場合には2000cm⁻¹辺りから準連続状態が始まっていると報告している^[8]。

振動励起されたSF₆の緩和過程についても赤外-赤外2重共鳴法^[8~17]や赤外-ラマン共鳴法^[18~23]などのポンプ・プローブ実験で調べられている。しかしな

* 電気・電子工学科

** 大学院工学研究科電子工学専攻

*** 技術部

* Dept. of Electrical and Electronics Engineering

** Electrical and Electronics Engineering

Course, Graduate School of Engineering

*** Dept. of Technology

がら、準連続状態の動的性質や振動分布などはいまだ完全に理解されているとは思えない。

本研究室でも、 SF_6 分子のエネルギー構造や緩和過程の解明に赤外-赤外 2 重共鳴法による誘導透過・誘導吸収の測定を行っている。本研究室では数 Torr のガス圧で実験を行ってきた。しかし高いガス圧では、分子間衝突の影響により振動状態が広がったり、V-V 緩和、V-T 緩和の促進などにより、実際の SF_6 分子のエネルギー構造は調べにくいものとなっている。したがって、本研究は分子間衝突の影響の少ない低いガス圧 (0.1~0.5 Torr) で実験を行うことにした。Table 1^[9,14] のようにガス圧 0.1 Torr における V-V 緩和の緩和時間は $15 \mu\text{s}$ となっており、レーザーのパルス幅 250 ns 内では分子間衝突の影響はほとんどない。また、 ν_3 モードの誘導信号の測定ばかりではなく $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードの測定も行い、 ν_3 モードから他のモードへのエネルギーの移乗過程、 ν_3 モードと $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードそれぞれのエネルギーの緩和過程の考察を行ったので報告する。

実験項目としては ν_3 モードの誘導透過・誘導吸収、 $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードの誘導透過・誘導吸収について、(1) スペクトル変化、(2) 遅延時間依存性、(3) ガス圧依存性を調べて、 ν_3 モードから $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードへのエネルギー移乗過程を考察した。

Table 1 Decay time of SF_6 for some relaxation processes

Relaxation process	Relaxation time X pressure	Time at pressure of		
		0.01 Torr	0.05 Torr	0.10 Torr
rotation-rotation	36 ns · Torr	3.6 μs	720 ns	360 ns
vibration-vibration	1.5 μs · Torr	150 μs	30 μs	15 μs
vibration-translation	122 μs · Torr	12 ms	2.4 ms	1.2 ms
mass transport		32 μs	35 μs	64 μs
radiative recombination		16 μm (ν_4) 1.5 ms 10 μm (ν_3) 0.62 ms		

2. 測定原理

Fig. 1 のように SF_6 の 945cm^{-1} 付近に観測される吸収スペクトルは ν_3 モードによるものであり、 980cm^{-1} 付近に観測される吸収スペクトルは $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードによるものである。ポンプ光波長に $10.6 \mu\text{m}$ 帯 P(32) を選び、まず $10.6 \mu\text{m}$ 帯の ν_3 モードの短波長側の P(16) と長波長側の P(30) をプローブ光として誘導透過・誘導吸収の変化を測定した。次に、 $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードの短波長側の R(30) と長波長側の R(16) をプローブ光として同じく観測した。

CO_2 レーザーで多光子励起した SF_6 のエネルギー分布及びその緩和過程を調べる方法にはいろいろあ

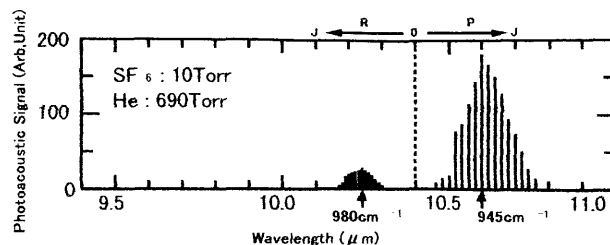


Fig. 1 Photo-acoustic spectrum of SF_6 .

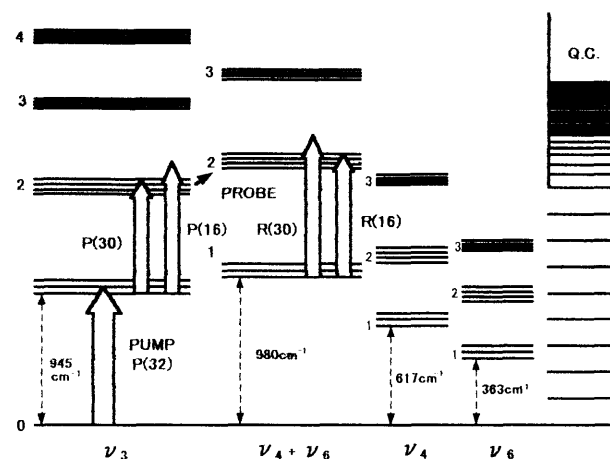


Fig. 2 Vibrational energy levels of ν_3 and $\nu_4 + \nu_6$ modes with quasi-continuum.

るが、ここではポンプ・プローブ法の 1 つである赤外-赤外 2 重共鳴法の測定原理について述べる。我々の実験は解離反応を目的としていないので、 SF_6 分子のエネルギー構造を準連続状態とその下の離散的準位群及び ν_3 モードと $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードに簡略化して Fig. 2 に示す。ここで CO_2 レーザー光を照射すると ν_3 モードが励起される。何番目の準位までポンプ (高密度に励起) されるかは、入射光強度に主に依存するがガス圧にも影響される^[24]。そして振動準位内の回転準位間緩和(R-R 緩和)は非常に早く 30~40 ns · Torr であり、振動緩和(V-V 緩和)も $1.0 \sim 1.2 \mu\text{s}$ · Torr である^[14]。それ故数 Torr の SF_6 ガスを試料として用いてパルス幅 250 ns のレーザーで照射した場合は、レーザー光強度があまり大きくなくても分子間衝突効果により直ちに(数 100 ns 以内に)過渡的非平衡分布が準連続状態内にも形成される。 $\nu_3 = 2$ 及び 3 準位は準連続状態と共鳴的エネルギー移乗関係になる。しかしここでは説明を簡単にするため ν_3 モードの励起のみに注目する。

まず、 $\nu_3 = 1$ 準位だけがポンプされている場合を考える。 $\nu_3 = 0$ から 1 への励起は、基礎吸収であり CO_2 レーザー $10.6 \mu\text{m}$ 帯 P 分枝の短波長側(P(16) : 945cm^{-1} 付近)に強い吸収ピークをもつ。もし SF_6 分子が $\nu_3 = 1$ へあらかじめポンプされていなければ、短

波長側のプローブ光は基礎吸収が強いから当然ガスセル内で吸収され、プローブ光の透過率は減衰する。しかし $\nu_3=1$ がポンプされ飽和していれば、この短波長側のプローブ光は吸収を受けずに透過してしまう。この場合、 $\nu_3=1$ が飽和しているので基底状態 ($\nu_3=0$)からの基礎吸収は当然起こらないが、 $\nu_3=1$ から $\nu_3=2$ への吸収も起こらない。何故なら、このエネルギー間隔 $\Delta E_{21}(E_2-E_1)$ は基礎吸収の $\Delta E_{10}(E_1-E_0)$ より小さい。即ち、一般的に振動量子数を ν とした時のエネルギー E_ν を表す式

$$E_\nu = h c [\nu(\nu+1/2) - \chi \nu(\nu+1/2)^2 + \dots]$$

の第2項の非調和項により、 ΔE_{21} は ΔE_{10} より 5cm^{-1} 程度小さくなっているから、Fig. 2 のようにエネルギーの大きさが一致せず透過してしまう。即ち、 SF_6 分子が $\nu_3=1$ へポンプされていると、本来強い吸収を受けるはずの短波長側のプローブ光が吸収を受けずに透過してしまう。ポンプ光の影響で見かけ上プローブ光の透過率が上昇するのでこれを誘導透過という。この信号強度は励起準位の分布密度に依存するが、入射レーザー光の位相とは無関係なインコヒーレント過渡現象であるので、コヒーレントな自己誘導透過(self-induced transparency)と区別される^[25]。一方、基礎吸収の小さい長波長側(P(30): 938cm^{-1} 付近)のプローブについて考えると、もし $\nu_3=1$ 準位がポンプされていなければプローブ光透過率は大きい。逆にポンプされておればプローブ光エネルギーと ΔE_{21} は一致することになるから Fig. 2 のように $\nu_3=1$ 準位から $\nu_3=2$ 準位への新たな吸収が生じてプローブ光透過率は減少し、誘導吸収となる。

次にレーザー光強度を大きくして $\nu_3=2$ 準位までポンプした場合を考える。この場合も同じように、 $\nu_3=2$ を基準にしてプローブ光の透過及び吸収の増減が考えられる。もちろん ΔE_{32} は ΔE_{21} より更に 5cm^{-1} ほど小さくなっているから、誘導吸収を与えるプローブ光の波長は更に長波長側になると考えられる。このように順次励起準位が高くなれば、それだけ誘導信号スペクトルは長波長側へ移ることになる。

以上のことから、ポンプ後の遅延時間を変えてプローブ光の透過率増減や誘導信号スペクトルを測定すれば、振動分布の時間変化や緩和過程の知見が得られると考えられる。

ここで吸収係数 α ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$)と誘導信号 Δ を求める式を(1),(2)に示す。

$$\alpha = -\frac{1}{PL} \ln \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

$$\Delta = \frac{I - I_0}{I_0} \quad (2)$$

ただし、P: SF_6 ガス圧、L: 試料セル長、 I_0 : ポンプ光なしの場合のプローブ光強度、I: ポンプ光ありの場合のプローブ光強度である。ここで $\Delta > 0$ のとき誘導透過、 $\Delta < 0$ のとき誘導吸収と言う。Fig. 3 は以前測定した吸収係数 α のグラフで、プローブ光波長 P(24)を境にプローブ光のみの時と比べて、ポンプ光を入射し遅延時間 $50\mu\text{s}$ 置きプローブ光を入射した時の方が α は短波長側では減少し、長波長側では増加している。この結果を式(2)で差分したものが Fig. 4 になる。短波長側では α が減少しているので透過が増え誘導透過となり、長波長側では α が増加しているので吸収が増え誘導吸収となる。

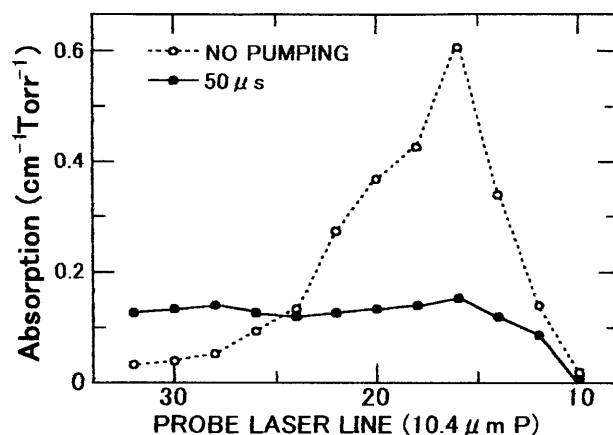


Fig. 3 Probed spectra of SF_6 2Torr at delay time ($50\mu\text{s}$) after pumped by CO_2 laser pulse of $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ at P(30) line.

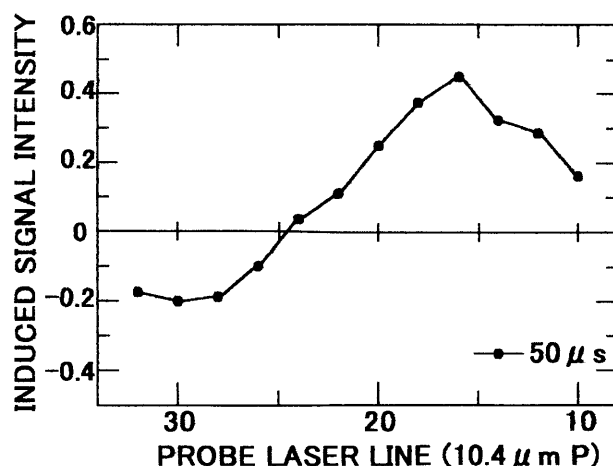


Fig. 4 Spectral evolution of the induced signals with parameter of time delay. Positive side corresponding to induced transmission and negative to absorption.

3. 実験方法及び装置

実験装置を Fig. 5 に示す. 本実験では 2 台の可変波長 TE・CO₂ レーザーを用いて, ポンプ・プローブ法を行った. ポンプ光用レーザーは主放電電極長 100cm, 直径 2cm の真鍮製, 電極間隔 2cm のものであり, プローブ光用レーザーには主放電電極長 50cm, 直径 2cm, 電極間隔 2cm で主放電電極の下部に予備放電電極を備えた TE・CO₂ レーザーである. この型の放電回路は放電抵抗を用いないために, 放電の立ち上がり時間が数 ns と非常に速く, 入力電気エネルギーが高効率で放電エネルギーに変わるので, レーザーの立ち上がりも鋭く, 高出力のレーザーパルスが取り出せるという特徴を有する. また, レーザーのガス圧がより高いところで安定な放電が得られるようにするために予備放電させている. ポンプ光用レーザー及びプローブ光用レーザーの共振器には反射鏡に回折格子(75 本/mm), 出力鏡に透過率 30% の ZnSe 板をそれぞれ用いて構成した. 共振器長は 120cm である. 両方のレーザーはともにパルス幅約 250ns(FWHM), 全出力は数 mJ/cm² であり, レーザー光径はポンプ光が 6 mm^φ, プローブ光は 4 mm^φ であった. 試料セルは 50cm 長で, 窓部分は直径 38mm, 厚さ 3mm, 透過率 100% の ZnSe 板を使用した. 放電管内には, CO₂:N₂:He=1:1:3 の割合で混合し, 70Torr 封入した. 印加電圧をポンプ光用レーザーは 12KV, プローブ光用レーザーは 11KV で放電させた. また, 長時間の安定発振を得るためにポンプ光用レーザー, プローブ光用レーザーともに管内の混合ガスをポンプで循環させた. ポンプ光強度は, サラ

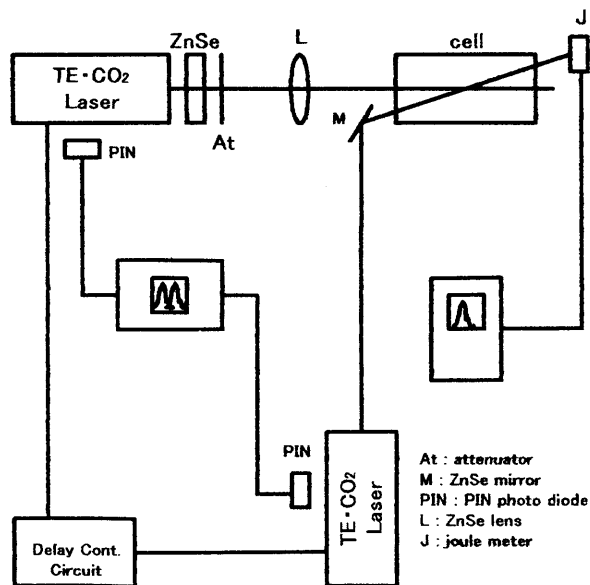


Fig. 5 Experimental set up for double-resonance measurements.

ップをアッティネーターとして用い調整した. 遅延時間は, コンデンサーと抵抗を組み合わせた積分回路により制御した. この遅延回路により遅延時間を 10~450 μ s の範囲で制御した. プローブ光の透過強度は, ジュールメーター (J-25) を用いて測定した. 本実験で用いた SF₆ ガス圧は, 0.1~0.5Torr である. また, 遅延時間は 10~450 μ s の範囲で変化させた. ポンプ光波長には 10.6 μ m 帯 P(32) を選び, 強度はアッティネーターを用いて 0.3 J/cm² に調整して発振させ ZnSe レンズでセル内に 0.8mm^φ で集光した. この時のレーザー強度は 1 分子あたり 3 個の光子吸収に相当し, 振動量子数 $\nu_3=2\sim3$ の準位の励起にしかならず, 解離反応を起こす心配はない^[24]. プローブ光は 10.6 μ m 帯の P(8)~P(30), R(8)~R(30) の範囲で選択し, 強度を 0.042 J/cm² として発振させた. ポンプ光入射後のプローブ光の吸収の増減を測定しプローブ光の透過率を計算によって求めた. 遅延時間は CO₂ レーザーの予備放電の光を PIN ダイオードで検知しオシロスコープでモニターした.

4. 実験結果

4.1 ν_3 モードと $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードの誘導信号スペクトル

ガス圧 0.1Torr における ν_3 モードの吸収であるプローブ光 P(8)~P(30) まで変化させたものと $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードの吸収であるプローブ光 R(8)~R(30) まで変化させたものを比較すると, Fig. 6 のように P 分枝では短波長側では誘導透過, 長波長側では誘導吸収がでている. R 分枝も同様に短波長側では誘導透過, 長波長側では誘導吸収となっている. これは CO₂ レーザーの発振スペクトルが P 分枝は, 回転量子数が小さいほうが短波長側, 大きいほうが長波長側となっているのに対して R 分枝では回転量子数が大きいほうが短波長側, 小さいほうが長波長側と P 分枝

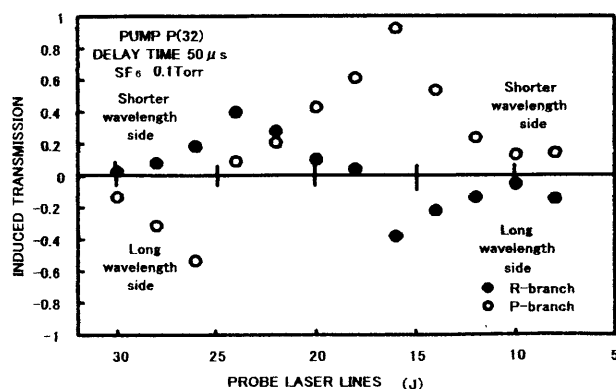


Fig. 6 Induced spectra of ν_3 mode and $\nu_4 + \nu_6$ combination mode.

とは反対に進むため、P分枝とR分枝は同様の結果となることが分かる。

4.2 遅延時間依存性

4.2.1 ν_3 モードの誘導透過・誘導吸収

この実験では、 SF_6 ガス圧を 0.1torr とし、ポンプ光波長に P(32)、プローブ光に ν_3 モードの吸収である短波長側の P(16)と長波長側の P(30)を選び遅延時間を 10~450 μs まで変化させて観測した。その結果を Fig. 7 に示す。初めに誘導透過が大きくなり 80 μs くらいでピークになる。そして、誘導透過が小さくなるとともに誘導吸収が大きくなっていき 200 μs あたりでピークになる。その後、誘導透過・誘導吸収ともにゆっくりと信号が減少していく。

4.2.2 $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードの誘導透過・誘導吸収

SF_6 ガス圧を 0.1torr としポンプ光波長に P(32)、プローブ光波長は $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードの吸収である短波長側の R(16)と、長波長側の R(30)を選び遅延時間を 10~450 μs まで変化させて観測した。その結果を Fig. 8 に示す。 ν_3 モードの時とは違い、初めに誘導

吸収が大きくなり 50 μs 付近でピークになる。その後、誘導吸収は減少していき逆に誘導透過が増加していき 180 μs 辺りでピークになる。その後は ν_3 モードと同じく誘導透過、誘導吸収ともにゆっくりと減少していく。

4.3 ガス圧依存性

まず ν_3 モードについてはポンプ光波長 P(32)で、プローブ光を P(8)~P(30)と変化させ、ガス圧を 0.1Torr, 0.2Torr, 0.5 Torr として遅延時間 50 μs の誘導信号スペクトルを測定した。その結果を Fig. 9 に示す。図で分かるようにガス圧を低くすると誘導透過、誘導吸収ともに信号が大きくなることが分かった。

次に $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードについてはポンプ光波長 P(32)で、プローブ光を R(8)~R(30)と変化させ、ガス圧を 0.05Torr, 0.1Torr, 0.2Torr として遅延時間 50 μs の誘導信号スペクトルを測定した。その結果を Fig. 10 に示す。図で分かるように ν_3 モードの吸収である P(8)~P(30)の場合と同じく、ガス圧が低いほど誘導透過・誘導吸収の信号が大きくなることが分かった。

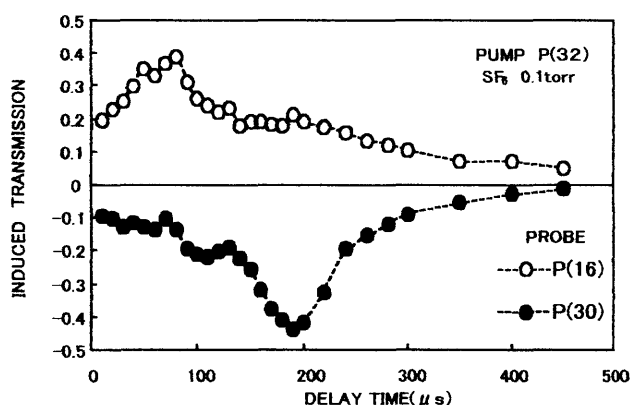


Fig. 7 Time behavior of induced signal of ν_3 mode.

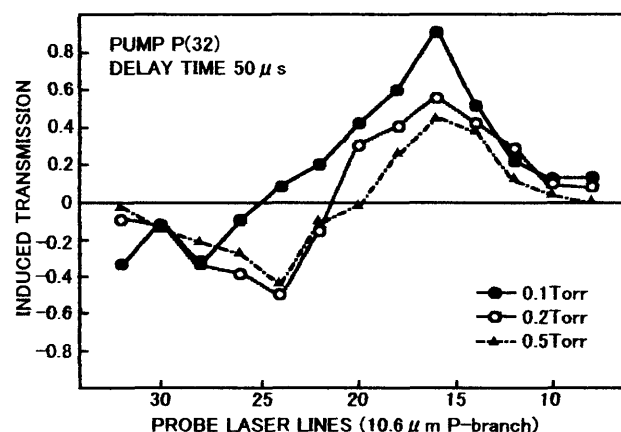


Fig. 9 Gas-pressure dependence of induced signal for ν_3 mode.

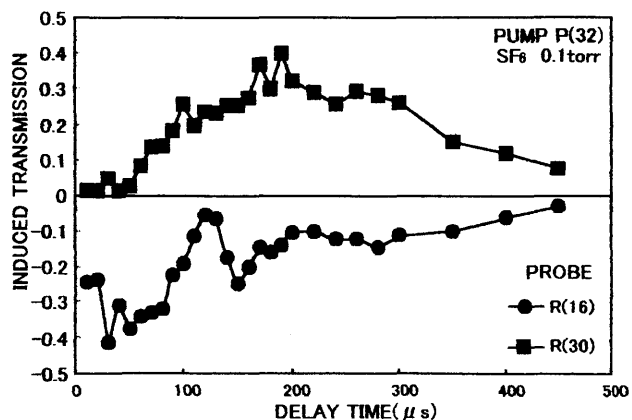


Fig. 8 Time behavior of induced signal of $\nu_4 + \nu_6$ combination mode.

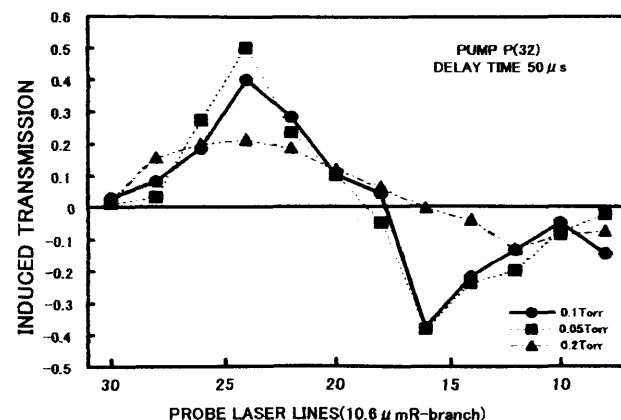


Fig. 10 Gas-pressure dependence of induced signal for $\nu_4 + \nu_6$ combination mode.

5. エネルギー緩和過程

5.1 ν_3 モードと $\nu_4+\nu_6$ 結合モードの比較

プローブ光を ν_3 モードの吸収である短波長側の P(16), 長波長側の P(30)と $\nu_4+\nu_6$ 結合モードの吸収である長波長側の R(16), 短波長側の R(30)を選び比較し検討した. Fig. 11 のように両者の結果は大きく異なることが分かった. 誘導信号の時間変化が ν_3 モードと比べて $\nu_4+\nu_6$ 結合モードは誘導透過のピークは $120\mu\text{s}$ ほど遅れており, 誘導吸収のピークは $130\mu\text{s}$ ほど早くなっている. ここで, Fig. 11 に示すように, 信号の時間変化を 4 つの区間に分けることができる.

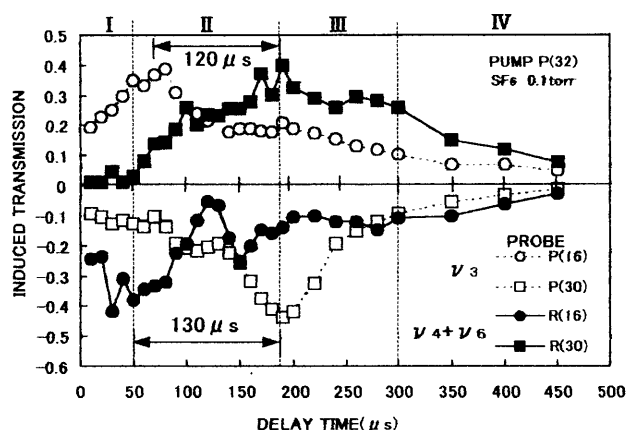


Fig. 11 Time behaviors of ν_3 mode and $\nu_4+\nu_6$ combination mode.

この時間変化に対応する分布密度の簡単なモデルを Fig. 12 に示す. ただし, Fig. 12 の各図の準位系に示した曲線は分子密度を示すもので右に行くほど密度は高いものとする.

I 区間の ν_3 モードの緩和過程は, 遅延時間 $50\mu\text{s}$ までに起こる多光子励起及び分子内・分子間の振動緩和によるエネルギー再分配に関する過程であり, Fig. 12(a) に示すように励起されたエネルギーは ν_3 モード内で非平衡分布として広がる. しかしその直後 ($10\sim 50\mu\text{s}$) に, そのエネルギーは R-R 緩和や V-V 緩和によって準連続状態内に広く分布し, 曲線のようにになると考えられる. SF_6 分子は $\nu_3=2$ まで励起され, 短波長側の P(16) は透過し, 長波長側の P(30) は吸収される. $\nu_4+\nu_6$ 結合モードは $50\mu\text{s}$ 付近では誘導吸収が多くなっている. これはまだエネルギー移乗が不十分であり上準位での分布がほとんどないため吸収が多くなっていると考えられる.

II 区間である $180\mu\text{s}$ 付近になると, Fig. 12(b) のように ν_3 モードは振動準位のエネルギー差が大きい

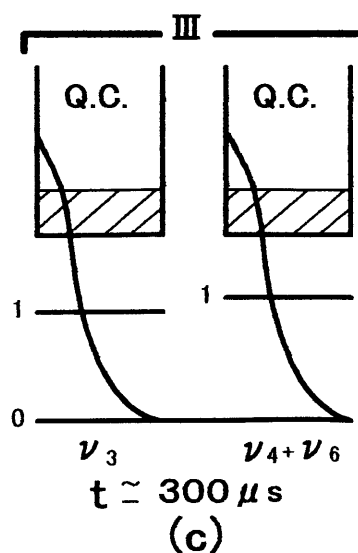
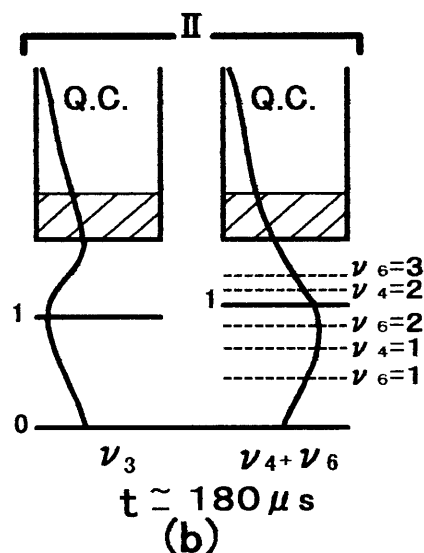
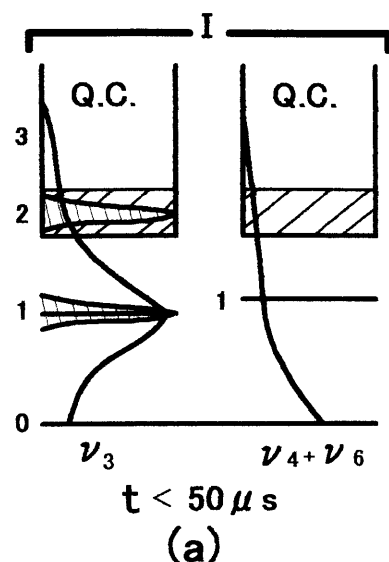


Fig. 12 Time dependence of vibrational energy distribution in SF_6 molecules after pumping with the IR laser.

ため緩和が行われにくい。他方、 $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードは準連続状態を通して分布密度が充満してきているため、誘導透過が増加し、誘導吸収が減少している。

III 区間になると Fig. 12(c) のように、V-T 緩和に依存して緩和がゆっくり進む。

ここで I 区間から III 区間までの励起・緩和を考えると次のようになる。 ν_3 モードから $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードへのエネルギー移乗は準連続状態を通して行われている。 ν_3 モードは ν_3 モードの振動準位しかないのに対して、 $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードは ν_3 モードよりエネルギー間隔の小さな ν_4 モード、 ν_6 モードとその結合モードが存在するので緩和が行われやすくなっている。よって、 ν_3 モードで励起され準連続状態に入ったエネルギーは ν_3 モードを通して緩和するよりもエネルギー移乗を起こし $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードを通して緩和する。 $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードの誘導吸収が大きくでている $50 \mu\text{s}$ よりエネルギー移乗が始まり、 $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードの密度が充満する時間、つまり $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードの誘導透過が大きく出ている $180 \mu\text{s}$ までの時間の $130 \mu\text{s}$ がエネルギー移乗にかかる時間となる。この時間は準連続状態に入ったエネルギーが離散準位を通して緩和する時間である。即ち Table. 1 の $\nu_6 = 1$ の準位からの緩和は V-T 緩和で 1.2ms と非常に遅いので下の方の離散準位は熱的な閉じ込め状態のボトルネック状態 (Thermal Trapping) と $130 \mu\text{s}$ とゆっくりとした緩和時間となる。

IV 区間になると準連続状態からの緩和が終了し、ボトルネックとなっている離散準位からの緩和が、 ν_6 モードを通してゆっくり行われている。この時はポンプされた部分より熱拡散が行われて V-T 緩和が進むので、セル内のガス温度の降下に依存している [26]。

5.2 ガス圧依存性

SF_6 のガス圧を高くしていくと、Fig. 9, Fig. 10 に見られるように誘導信号は小さくなっていく。 SF_6 はポンプ光により $\nu_3 = 1$ または $\nu_3 = 2$ まで励起される。しかし SF_6 ガス圧が高くなると分子間衝突が激しくなり振動緩和が促進される。これにより $\nu_3 = 2$ あるいは $\nu_3 = 1$ の分布が減少し、基底準位の分布が増加すると考えられる。そのため、短波長側のプローブ光を入射した場合、 $\nu_3 = 0 \rightarrow 1$ の吸収が多くなり、誘導透過が小さくなる。また、長波長側のプローブ光を入射した場合も、 $\nu_3 = 2 \rightarrow 3$ の吸収が減少するため誘導吸収は小さくなる。

6. 結 論

ν_3 モードを多光子励起して、 $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードへのエネルギー移乗過程を調べることを目的として実験を行った。赤外 2 重共鳴法を用いた今回の一連の実験で次のことが分かった。

6.1 ν_3 モードと $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードのエネルギー移乗と緩和の過程

遅延時間 $50 \mu\text{s}$ までに ν_3 モードは励起されたエネルギーは回転緩和や振動緩和などにより準連続状態内にも拡がる。 $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードではまだエネルギー移乗が不十分であり分布密度がほとんどないため吸収が多くなっている。

$180 \mu\text{s}$ 付近になると、 ν_3 モードは振動準位のエネルギー差が大きいため緩和が行われにくい。他方 $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードは励起されたエネルギーが準連続状態を通して $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードへ移乗してくるので分布密度が充満し、誘導透過が増え誘導吸収が減少している。

ν_3 モードで励起されたエネルギーは準連続状態を通して $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードに移乗する。その準連続状態から離散準位への緩和時間は $130 \mu\text{s}$ となる。またそのゆっくりとした時間は、離散準位がボトルネック状態となるためである。

$300 \mu\text{s}$ 付近になると ν_3 モード、 $\nu_4 + \nu_6$ 結合モードともに V-T 緩和に依存して、緩和がゆっくり進む。その後は準連続状態からの緩和が終了し、ボトルネックとなっている離散準位からの緩和が ν_6 モードを通してゆっくり行われている。この時は拡散を伴うのでセル内のガス温度の降下に依存している。

6.2 ガス圧依存性

SF_6 のガス圧を低くすることで分子間衝突が少なくなり、振動エネルギーを SF_6 の運動エネルギーとして奪われにくくなる。したがって、V-T 緩和の促進や、振動準位の拡がりを抑えられた。よって、誘導透過・誘導吸収の信号のスペクトル幅が狭くなった。さらに、遅延時間依存性も明確に測定できた。

謝 辞

本実験を遂行するにあたり、大学院生の村上和幸君、黒田昭彦君をはじめ卒業研究生の澤田隆君、研究生の橋原徹君らの協力を得たことに感謝の意を表しておきたい。

参考文献

- [1] O.R.Wood and S.E.Schwarz ; Appl. Phys. Lett. 11 (1967) 88.
- [2] C.Yamanaka,S.Nakai,M.Matoba,H.Fujita, Y.Kawamura,H.Daido,M.Inoue,F.Fukumaru, and K.Terai ; IEEE J.Quant. Elect. QE-17 (1981) 1678.
- [3] 北嶋,久所 ; レーザー研究 10 (1982) 487.
- [4] 北嶋,久所 ; レーザー研究 12 (1984) 263.
- [5] N.R.Isenor and M.C.Richardson ; Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 224.
- [6] N.Bloembergen and E.Yablonovitch ; Phys. Today 31 (1978) 23.
- [7] V.S.Letokhov ; Nonlinear laser chemistry ed. by F.P.Schafer (Springer, 1983) p.181.
- [8] I.Kitazima ; Optics Comm. 53 (1985) 27.
- [9] J.I.Steinfeld, I.Burak, D.G.Sutton and A.V.Nowak ; J.Chem. Phys. 52 (1970) 5421.
- [10] A.B.Petersen, J.Tiee and C.Wittig ; Opt. Commun. 17 (1976) 259.
- [11] D.S.Frankel,Jr. ; J.Chem. Phys. 65 (1976) 1696.
- [12] R.S.Taylor, T.A.Znotins, E.A.Ballik and B.K.Garside ; J. Appl. Phys. 48 (1977) 4435.
- [13] H.Stafast, W.E.Schmid, and K.L.Kompa ; Optics Comm. 21 (1977) 121.
- [14] T.F.Deutsch and S.R.J.Brueck ; Chem. Phys. Lett. 54 (1978) 258.
- [15] W.Fuss, J.Hartmann, and W.E.Schmid ; Appl. Phys. 15 (1978) 297.
- [16] J.L.Lyman, L.J.Radziemski,Jr., and A.C.Nilsson ; IEEE. J. Quant. Elect. QE-16 (1980) 1174.
- [17] I.Kitazima and H.Iwasawa ; Laser Chem. (1990) in press.
- [18] V.N.Bagratashvili, Yu.G.Vainer, V.S.Dolzhikov, S.F.Kolyakov, A.A.Makarov, L.P.Malyavkin, E.A.Ryadov, E.G.Silkis and V.D.Titov ; JETP Lett. 30 (1979) 471.
- [19] V.N.Bagratashvili, Yu.G.Vainer, V.S.Dolzhikov, S.F.Kolyakov, A.A.Makarov, L.P.Malyavkin, E.A.Ryadov, E.G.Silkis and V.D.Titov ; Appl. Phys. 22 (1980) 101.
- [20] S.S.Alimpiev, S.I.Valyanskii, S.M.Nikiforov, V.V.Smironov, B.G.Sartakov, V.I.Fabelinskii, and A.L.Shtarkov ; JETP Lett. 35 (1982) 361.
- [21] 北嶋,佐々木 ; レーザー研究 13 (1985) 443.
- [22] I.Kitazima ; "Laser materials and laser spectroscopy" eds. W.Zhijiang and Z.Zhiming (World Scientific, 1988) p.232.
- [23] 北嶋,木下,八田,岡井,岩沢 ; レーザー研究 18-9 (1990).
- [24] O.P.Judd ; J.Chem. Phys. 71 (1979) 4515.
- [25] R.E.Slusher ; Self-induced transparency, ed.by E.Wolf ; Progress in Optics 12 (North-Holland , 1974).
- [26] I.Kitazima ; Spatial evolution of vibrational energy in SF₆ after pumping by a CO₂ laser, Opt. Commun. 15 (1990) 421-426.